SUPERCONDUCTIVITY IN NbC-NbN SOLID SOLUTIONS

O. I. Shulishova

Translation of "Sverkhprovodimost' v tverdykh rastvorakh NbC-NbN."
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Neorganisheskiye
Materialy, Vol. 2, No. 8, pp. 1434-1438, 1966.

NASA TT F-10,446

GPO PRICE $ _____

CFSTI PRICE(S) $ _____

Hard copy (HC) 3.00

Microfiche (MF) .65

ff 653 July 65

FACILITY FORM 602

N67-15689 (ACCESSION NUMBER)

8 (PAGES)

(NASA CR OR TMX OR AD NUMBER)

(THRU)

1 (CODE)

26 (CATEGORY)

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION
WASHINGTON, D. C. DECEMBER 1966

SUPERCONDUCTIVITY IN NbC-NbN SOLID SOLUTIONS

O. I. Shulishova

ABSTRACT

A method is developed for obtaining niobium carbonitrides with a total content of metalloid atoms of ∿50 at. %.

A study of the superconductivity of solid solutions of compounds /1434 with inorganic, inter-solubility makes it possible to trace the change in the transition temperature in the superconductive state within a single crystalline structure, when there is a continuous change in the concentration of valent electrons, atomic volume, mass, and other crystallochemical and physical characteristics which change continuously in a succession of inorganic solid solutions.

It is particularly interesting to study the superconductivity of niobium carbonitrides, in which the initial components NbC and NbN are superconductors with high critical temperatures, and in solid solutions containing from 25-30 mol. % NbC which have a transition temperature in the superconductive state of 17.8°K (Ref. 1).

According to observations, the NbC and NbN phases never have an increased content of metalloid with respect to their formulas. Therefore, niobium carbonitrides actually represent a segment of the ternary system Nb - NbC - NbN with a small niobium content.

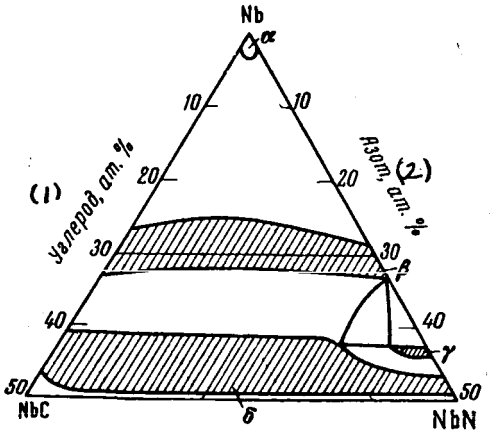

Figure 1

Phase Diagram of the Nb - NbC - NbN System (Ref. 2).

1 - carbon, AT.%: 2 - nitrogen, AT.%

Figure 1 shows a phase diagram of the Nb - NbC - NbN system at a temperature of 1250-1450°C (Ref. 2). As may be seen from the figure, the region in which a cubic phase of the NaCl type exists (in the figure - the δ-phase) is distributed in the form of a wide band between the binary phases of the same type. Its boundary reaches the side containing a large amount of metal, beginning at the carbide along a practically straight line, and it then passes around the γ-phase of the nitride (tetragonal-face centered type). The boundary of the cubic phase at the side containing a small amount of metal may be determined to a certain extent by the method which produces a carbonitride. The position of the boundary shown in Figure 1 corresponds to nitration performed at a temperature of 1250-1300°C and a nitrogen pressure of 1 ATM. At an increased nitrogen

pressure, this boundary may occupy the position of the line connecting the NbC and NbN containing approximately 50 at. % carbon and nitrogen.

The lattice constant in the carbonitride system changes to an insignificant extent with composition: from 4.47 Å for the carbide up to 4.39 Å for niobium nitride (Ref. 2). With an increased carbon content, the lattice constant is almost independent of the nitrogen content in the carbonitride. However, with a decreased carbon content, the dependence of the lattice constant on the nitrogen content is more readily apparent.

/1435

TABLE 1

COMPOSITION AND CRITICAL TEMPERATURES OF THE CARBONITRIDE, WITH AN ESTIMATED COMPOSITION, OF $(NbC)_{30}$ $(NbN)_{70}$ WITH A DIFFERING NITROGEN DEFICIENCY, EXPRESSED BY MEANS OF THE NON-STOICHIOMETRIC NATURE OF NIOBIUM NITRIDE

Chemical Composition, weight, %			Carbonitride formula	Nitride formula	T_k, °K
Nb	N	C			
87,4	9,1	3,4	$Nb_{0,01}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,69}$	$NbN_{0.986}$	17,5
87,5	8,9	3,4	$Nb_{0,02}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,68}$	$NbN_{0.971}$	15,9
87,7	8,6	3,5	$Nb_{905}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,65}$	$NbN_{0,929}$	14,7
88,4	8,0	3,4	$Nb_{0,09}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,61}$	$NbN_{0.871}$	12,6
89.2	7,2	3,4	$Nb_{0,15}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,55}$	$NbN_{0,786}$	10,9

This is apparently related to the fact that nitrogen atoms have a smaller volume than carbon atoms. Therefore, nitrogen may be found to a certain extent without expansion of the lattice in the vacancies existing in niobium carbide with a composition which differs somewhat from the stoichiometric composition.

In order to obtain a higher nitorgen content, close to the stoichiometric content, in this work niobium carbonitrides were obtained at an increased nitrogen pressure.

By varying the nitrogen pressure, temperature, and nitration time, we first established a regime for obtaining niobium nitrides with a structure of the NaCl type having almost stoichiometric composition: the maximum nitrogen content in the nitride corresponds to the nitration of niobium powder which has been passed through a sieve with a 325 mesh, at a temperature of 1400-1450°C, and nitrogen pressure of 4.5-5 atm., and with a time lag of 1.5-2 hours.

The carbonitrides were obtained by two methods: by nitration of a mixture of corresponding amounts of metallic niobium and carbide, and by the homogenization of carbide and niobium nitride mixtures, employing the regime indicated above for obtaining niobium nitride.

Carbide having the composition $NbC_{0.984}$, the nitride having the composition $NbN_{0.988}$, M-13 niobium powder, and 99.9% pure nitrogen were employed as initial materials for obtaining niobium carbonitrides.

The concentration range was 10 mol. %, and in the region from 20 to 35 mol. % NbC - 2 mol. %, in order to provide a more accurate determination of the position of the critical temperature maximum and its change within this concentration region.

The composition, structure, and degree of homogeneity of the solid solutions obtained were controlled by chemical and x-ray analysis.

As the results derived from chemical analysis showed, the carbon content barely changed during the process by which the carbonnitride was obtained, and (within the accuracy with which the composition was determined) corresponded to the carbon content in the ititial carbide, whereas the nitrogen content depended upon the method with which the carbonitride was obtained. When the carbonitride was obtained from a mixture of carbide and niobium nitride, employing the regime indicated above, the nitrogen content barely changed during the homogenization process, so that the deviation from stoichiometric composition in the end product corresponded to that caused by the absence of ideal stoichiometry in the initial compounds. When the carbonitride was obtained by the nitration of a mixture of carbide and niobium powder, the nitrogen content depended to a significant extent upon fluctuations in temperature and nitrogen pressure.

In order to clarify the influence of a nitrogen deficiency upon the superconductivity of carbonitride, samples were obtained having an estimated composition of $(NbC)_{0.30}(NbN)_{0.70}$ with a different nitrogen content (Table 1), within the homogeneity region of the carbonitride cubic phase (Figure 1).

The carbonitrides whose composition was closest to the NbC - NbN /1436
section were obtained by homogenization of the carbide and nitride mixtures. An x-ray analysis indicated the presence of a single lattice of a homogenous solid solution in the samples; the parameters of this solution (Table 2) closely coincided with those presented in the literature (Ref. 2).

The critical temperatures were determined by the magnetic method, and were extrapolated to a zero magnetic measuring field*.

The composition and critical temperatures of carbonitride with the estimated composition of $(NbC)_{0.30}(NbN)_{0.70}$, with a differing degree of nitrogen deficiency, are presented in Table 1 and in Figure 2.

Table 2 and Figure 3 present the change in the critical temperature in several solid solutions NbC - NbN having an almost stoichiometric composition.

As may be seen from Figure 2, the critical temperature of the carbonitride is very sensitive to the nitrogen content, and the dependence of T_k on the

* See next page.

TABLE 2

COMPOSITION AND CRITICAL TEMPERATURES OF NIOBIUM CARBONITRIDES CLOSE TO THE NbC - NbN* SECTION

Composition	Lattice constant Å	T_k, °K	Number of transition curve in Figure 4	Composition	Lattice Constant Å	T_k, °K	Number of Transition curve in Figure 4
NbN	4,39	14,9	1	$(NbC)_{0.4}(NbN)_{0.6}$		17,4	
$(NbC)_{0.1}(NbN)_{0.9}$		16,7	2	$(NbC)_{0.5}(NbN)_{0.5}$		16,1	
$(NbC)_{0.2}(NbN)_{0.8}$		17,6		$(NbC)_{0.6}(NbN)_{0.4}$		14,7	
$(NbC)_{0.22}(NbN)_{0.78}$		17,8		$NbC)_{0.7}(NbN)_{0.3}$	4,46	13,8	
$(NbC)_{0.24}(NbN)_{0.76}$		17,6	3	$(NbC)_{0.8}(NbN)_{0.2}$		12,4	5
$(NbC)_{0.28}(NbN)_{0.72}$		17,9	4	$(NbC)_{0.9}(NbN)_{0.1}$		10,5	
$(NbC)_{0.30}(NbN)_{0.70}$	4,45	17,5		$\overline{NbC}$	4,47	9,8	6
$(NbC)_{0.35}(NbN)_{0.65}$		17,8					

* In every sample there is a small deviation from stoichiometric composition, which is of the same order of magnitude as in the initial components $NbC_{0.984}$ and $NbN_{0.988}$.

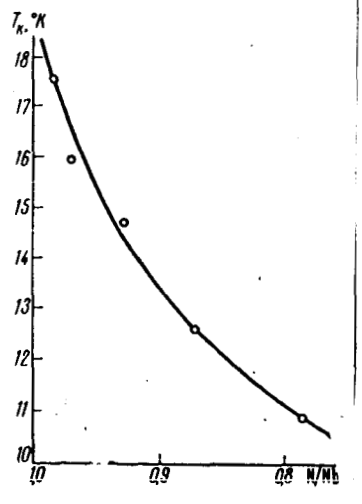

Figure 2

Dependence of T_k of Carbonitride with the Estimated Composition $(NbC)_{0.30}(NbN)_{0.70}$ on Nitrogen Content

nitrogen content is similar to the dependence of T_k on the carbon content established for TaC and NbC (Ref. 3).

It may be seen from an extrapolation of the curve T_k in Figure 2 that the high values of T_k obtained are not limiting values. A closer approximation of stoichiometric composition apparently enables one to obtain samples with a transition temperature above 18° K in the superconductive state.

As may be seen from Figure 3, the maximum critical temperature, 17.9° K, corresponds to the composition $(NbC)_{0.28}(NbN)_{0.72}$.

* All low-temperature measurements were performed in the "Order of the Red Banner of Labor" Institute of Physical Problems im. S.I. Vavilov of the USSR Academy of Sciences in the Laboratory of N. Ye. Alekseyevskiy.

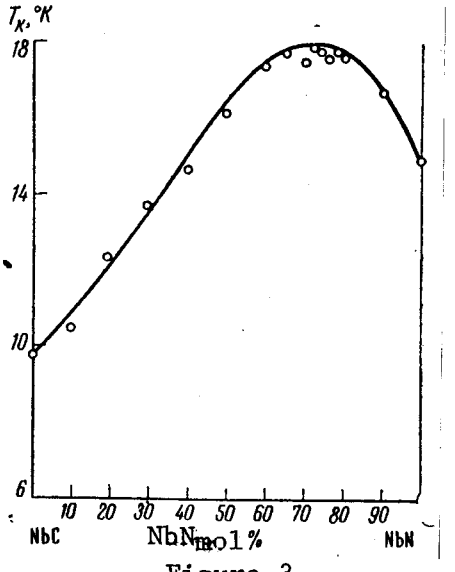

Figure 3

Dependence of T_k Niobium Carbonitrides on Composition

The transition temperature range in the superconductive state changes from 0.3-2° K for different samples. For certain samples, the transition curves in the superconductive state are shown in Figure 4 (the curves are shifted along the abscissa axis by the extrapolation magnitude).

It should be noted that the critical temperature in solid solutions of NbC - NbN changes with composition smoothly, and the presence of a maximum on the curve T_k cannot be explained, due to a change in the lattice parameter or the atomic volume, just like the masses which change monotonically in the entire group of compositions from NbC to NbN.

The strong dependence of critical temperature on compound composition in the homogeneity region (Figures 2 and 3) indicates that the change in the transition temperature in the superconductive state is primarily related to the change in the valent electron concentration in a compound corresponding to the formula of the substance (the total number of all valent electrons /1437 of the compound or the number of valence electrons pertaining to one atom in the compound).

The maximum critical temperature in Figure 2 corresponds to the stoichiometric composition of $(NbC)_{0.30}(NbN)_{0.70}$, which corresponds to an electron concentration of 4.85 valence electrons per atom.

This electron concentration is matched by the maximum of T_k in /1438 solid solutions having an almost stoichiometric composition in Figure 3. It may be seen from this figure that a further increase in the electron concentration, with an increase in the NbN content in the solution, leads to a decrease in T_k.

It is interesting to note that in the solid solutions of carbides of metal belonging to the IV and V groups with MoC and WC, in the extensive solid solutions with a structure such as the NaCl type, the maximum critical temperature corresponds to the same region of electron concentrations for different systems with a different degree of change in the lattice parameter and mass: 4.83 in TiC - MoC and ZrC - MoC systems; 4.9 in the VC - MoC system; 4.85 in the NbC - MoC (Ref. 4), and 4.8 in the TaC - WC system (Ref. 5).

As has been indicated by studies on the superconductivity of the solid solutions of transition metals and their specific heat (Ref. 6-8), the maxima of T_k - determined in solid solutions of different transition metals at an

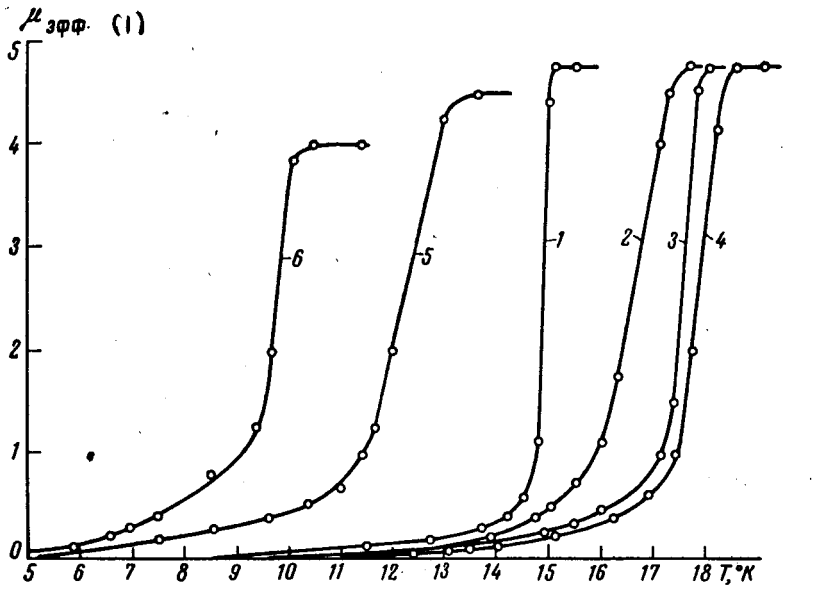

Figure 4

Curves Showing the Transition in the Superconductive State for Certain Samples of Niobium Carbonitrides (see Table 2). Readings of the Alternating Current Bridge Are Plotted Along the Ordinate Axis as a Function of Temperature in Relative Units

(1) - Eff

electron concentration of about 4.6 and 6.4 of valence electrons per atom - correspond to the density maximum of electron energy states on the Fermi surface at the indicated electron concentrations. This has corroborated the connection (which has been postulated by theory [Ref. 9]) between the critical temperature of a substance and the density of electron energy states on the Fermi surface.

This provides a basis for connecting the presence of the maxima of T_k in solid solutions of NbC - NbN - just as in the solid solutions of carbides having a structure of the NaCl type - with the existence of a density maximum of electron energy states on the Fermi surface, corresponding to an electron concentration of about 4.85 valence electrons per atom.

Conclusions

A regime has been developed for obtaining niobium carbonitrides with a total content of metalloid atoms of ∿50 at. %.

We have investigated the dependence of the critical temperature, for a composition located in the region of maximum T_k values, on the degree of

nitrogen deficiency in the region of the compound homogeneity. It has been found that the maximum critical temperature corresponds to the stoichiometric composition $(NbC)_{0.30}(NbN)_{0.70}$.

The maximum critical temperature in solid solutions corresponding to the NbC - NbN section was discovered in the electron concentration region of about 4.85 valence electrons per atom.

The presence of a T_k maximum in niobium carbonitrides and in the solid solutions of carbides having the same crystalline structure of the NaCl type, in the region of the same electron concentration values, points to the presence of a density maximum of electron energy states on the Fermi surface at an electron concentration of about 4.85 valence electrons per atom.

REFERENCES

1. Matthias, B.T. Phys. Rev., 92, 874, 1953.
2. Brauer, G., Lesser, R. Z. Metallkunde 50, No. 8, 1959.
3. Giorgi, A.L., Szklarz, E.G., Storms, E.K., Bowman, A.L., Matthias, B.T. Phys. Rev., 125, 837, 1962.
4. Matthias, B.T., Geballe, T.H., Compton, V.B. Rev. Mod. Phys. 35, 1, 1963.
5. Matthias, B.T., Wood, E.A., Corenzwit, E., Bala, V.B. J. Phys. Chem. Solids 1, 188, 1956.
6. Hulm, J.K., Blaugher, R.D. Phys. Rev., 123, 1569, 1961.
7. Chenq, C.H., Cupta, K.P., v. Renth, E.C., Beck, P.A. Phys. Rev., 126, 2030, 1962.
8. Coles, B.R. Solid State Commun. 1, 5, 1963.
9. Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R. Phys. Rev., 108, 1175, 1957.

Institute For The Study Of Materials
Ukrainian SSR Academy of Sciences

Received June 17, 1965

Scientific Translation Service
4849 Tocaloma Lane
La Canada, California

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
Том II 1966 № 8

81344
TTF 10-14746
1495-26

УДК 546.882'171.1+546.882.261

О. И. ШУЛИШОВА

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ NbC — NbN

Изучение сверхпроводимости твердых растворов соединений с неограниченной взаимной растворимостью дает возможность проследить изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние внутри единой кристаллической структуры при непрерывном изменении концентрации валентных электронов, атомного объема, массы и других кристаллохимических и физических характеристик, изменяющихся непрерывно в непрерывном ряду неограниченных твердых растворов.

Особый интерес представляет изучение сверхпроводимости карбонитридов ниобия, в которых исходные компоненты NbC и NbN являются сверхпроводниками с высокими критическими температурами и в твердых растворах, содержащих от 25 до 30 мол.% NbC, имеют температуру перехода в сверхпроводящее состояние, равную 17,8° K [1].

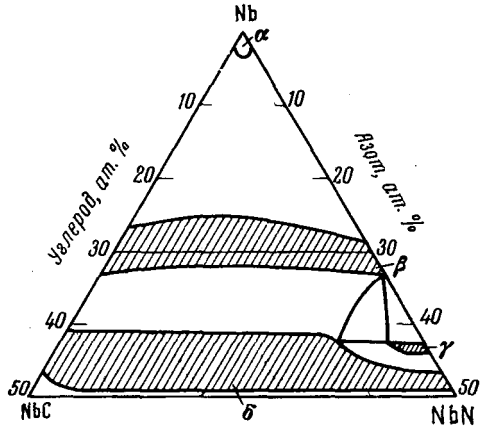

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Nb — NbC — NbN [2]

Фазы NbC и NbN, по наблюдениям, никогда не имеют повышенного содержания неметалла по отношению к их формулам; поэтому карбонитриды ниобия фактически представляют собой участок тройной системы Nb — NbC — NbN с малым содержанием ниобия.

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы Nb — NbC — NbN при температуре 1250—1450° C [2]. Как видно из рисунка, область существования кубической фазы типа NaCl (на рисунке — δ-фаза) распространяется в виде широкой полосы между бинарными фазами такого же типа. Граница ее проходит по стороне, содержащей большое количество металла, начинаясь у карбида практически по прямой линии, затем обходит γ-фазу нитрида (тетрагонально-гранецентрированного типа). Граница кубической фазы со стороны, содержащей небольшое количество металла, в известной степени определяется методом получения карбонитрида. Изображенное на рис. 1 положение границы соответствует азотированию, проведенному при температуре 1250—1300° C и давлении азота 1 *ат*. Очевидно, при повышенном давлении азота эта граница может занимать положение прямой, соединяющей NbC и NbN, содержащих соответственно 50 ат.% углерода и азота.

Постоянная решетки в системе карбонитридов меняется с составом незначительно: от 4,47 Å для карбида до 4,39 Å для нитрида ниобия [2]. При высоком содержании углерода постоянная решетки почти не зависит от содержания азота в карбонитриде. Однако при пониженном содержании углерода зависимость постоянной решетки от содержания азота

выдержке 1 *ч* получался карбонитрид, в котором $\Sigma(N + C_{связ})$ составляет 49,0 ат.%. Увеличение продолжительности выдержки до 2 *ч* позволило при 1200° С получить насыщенный карбонитрид с содержанием $\Sigma(N + C_{связ}) = 50$ ат.%. При 1500—1700° С и выдержке 2 *ч* содержание $\Sigma(N + C_{связ})$ составляло 50 ат.%, т. е. также получался насыщенный карбонитрид ниобия.

С повышением температуры от 1200 до 1700° С содержание азота в насыщенном карбонитриде возрастало (от 11—15 до 26—27 ат.%), а содержание $C_{связ}$ снижалось (от 35—38 до 23—24 ат.%). Соответственно отношение $N / C_{связ}$ возрастало от 0,3—0,4 до 1,1—1,2. Повышение отношения $N / C_{связ}$ с температурой объясняется тем, что отрицательные значения ΔZ_T° для реакции

$$Nb + NH_3 = NbN + 1{,}5H_2$$

с температурой возрастают, а для реакции: $Nb + C = NbC$, наоборот, падают.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами термодинамических расчетов, по которым получение карбонитрида ниобия с содержанием остаточного кислорода в сотых долях процента становится возможным с 1150° С.

ВЫВОДЫ

Расчетными и экспериментальными методами исследованы условия получения нитрида и карбонитрида ниобия из его пятиокиси в атмосфере аммиака.

Термодинамические расчеты проводились с учетом образования на последней стадии восстановления монооксиси ниобия и твердых растворов NbN — NbO (Nb — N — O) или NbN — NbC — NbO (Nb — N — C — O) и соответствующего увеличения сродства Nb — O по мере уменьшения кислорода в указанных твердых растворах. Показано преимущество аммиачной среды по сравнению с азотной, что объясняется активизацией процесса восстановления — нитрирования за счет более легкой диссоциации аммиака, чем азота.

Показано, что нитрид ниобия с остаточным содержанием кислорода (менее 0,1%) может быть получен непосредственно из пятиокиси ниобия, прокаливанием ее в токе аммиака начиная с 1500° С, а карбонитрид — из смеси пятиокиси ниобия с сажей в аммиаке начиная с 1200° С.

Получение нитрида и карбонитридов ниобия из его пятиокиси в атмосфере аммиака в отличие от нитрида и карбонитрида титана требует значительно более низких температур, что объясняется меньшим сродством ниобия к кислороду (при концентрации последнего в твердом растворе Nb — N — O или Nb — N — C — O в сотых долях процента), чем титана к кислороду при таких же концентрациях.

Литература

1. W. Kroll, F. Bacon. Пат. США № 2427360 (1947).
2. G. Brauer, R. Esselborn. Z. anorgan. Chem. **308**, 52 (1961).
3. E. Friederich, L. Sittig. Z. anorgan. Chem. **143**, 293 (1925).
4. Г. А. Меерсон, Ю. Г. Олесов, В. И. Прялочников. Атомная энергия **14**, 6563 (1963).
5. Г. А. Меерсон, Л. М. Якешева, Т. А. Шведова. Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело **1**, 69 (1963).
6. Г. А. Меерсон, С. Рой. Порошковая металлургия **6**, 71 (1963).
7. Г. А. Меерсон, Е. М. Ракитская. Ж. неорган. материалы **1**, 1, 80 (1965).
8. O. Kubaschewsky. J. Inst. Metals **89**, 295 (1963).
9. Г. А. Меерсон, Т. Сегорчиану. Атомная энергия **13**, 6, 597 (1962).
10. O. Kubaschewsky, E. Evans. Metallurgical Thermochemistry. London 1958.
11. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Металлургиздат, М., 1963.

Московский институт стали и сплавов

Поступила 13 октября 1965 г.

Таблица 1

Составы и критические температуры карбонитрида расчетного состава $(NbC)_{30}(NbN)_{70}$ с различной степенью недостачи азота, выраженной через нестехиометричность нитрида ниобия

Хим. состав, вес. %			Формула карбонитрида	Формула нитрида	$T_к$, °К
Nb	N	C			
87,4	9,1	3,4	$Nb_{0,01}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,69}$	$NbN_{0,986}$	17,5
87,5	8,9	3,4	$Nb_{0,02}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,68}$	$NbN_{0,971}$	15,9
87,7	8,6	3,5	$Nb_{905}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,65}$	$NbN_{0,929}$	14,7
88,4	8,0	3,4	$Nb_{0,09}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,61}$	$NbN_{0,871}$	12,6
89,2	7,2	3,4	$Nb_{0,15}(NbC)_{0,3}(NbN)_{0,55}$	$NbN_{0,786}$	10,9

проявляется в большей степени. Это, очевидно, связано с тем, что атомы азота занимают меньший объем, чем атомы углерода, поэтому азот может до известной степени встраиваться без расширения решетки в пустоты, имеющиеся в карбиде ниобия состава, несколько отличного от стехиометрического.

В настоящей работе для достижения более высокого содержания азота, близкого к стехиометрическому, карбонитриды ниобия получались при повышенном давлении азота.

Предварительно, варьированием давления азота, температуры и времени азотирования, нами был установлен режим получения нитридов ниобия со структурой типа NaCl почти стехиометрического состава: максимальное содержание азота в нитриде соответствует азотированию порошка ниобия, проходящего через сито 325 меш, при температуре 1400—1450° С, давлении азота 4,5—5 *ат* и выдержке 1,5—2 *ч*.

Карбонитриды получались двумя способами: азотированием смеси соответствующих количеств металлического ниобия и карбида и гомогенизацией смесей карбида и нитрида ниобия при указанном выше режиме получения нитрида ниобия.

Исходными материалами при получении карбонитридов ниобия являлся карбид состава $NbC_{0,984}$, нитрид состава $NbN_{0,988}$, порошок ниобия марки М-13 и азот чистоты 99,9%.

Концентрационный интервал составлял 10 мол.%, а в области от 20 до 35 мол.% NbC — 2 мол.%, с целью более точного определения положения максимума критической температуры и его изменения в этой области концентраций.

Состав, структура и степень гомогенности полученных твердых растворов контролировались при помощи химического и рентгенографического анализов.

Как показали результаты химического анализа, содержание углерода практически не меняется в процессе получения карбонитрида и в пределах точности определения состава соответствует содержанию углерода в исходном карбиде, в то время как содержание азота зависит от способа получения карбонитрида. При получении карбонитрида из смеси карбида и нитрида ниобия при указанном выше режиме содержание азота практически не изменяется в процессе гомогенизации, так что отклонение от стехиометрического состава в конечном продукте практически соответствует таковому, обусловленному отсутствием идеальной стехиометрии в исходных соединениях. При получении карбонитрида азотированием смеси карбида и порошка ниобия содержание азота в значительной степени зависит от колебаний температуры и давления азота.

С целью выяснения влияния степени недостачи азота на сверхпроводимость карбонитрида были получены образцы расчетного состава $(NbC)_{0,30}(NbN)_{0,70}$ с различным содержанием азота (табл. 1) в области гомогенности кубической фазы карбонитрида (рис. 1).

Карбонитриды, наиболее близкие по составу к разрезу NbC — NbN, были получены при гомогенизации смесей карбида и нитрида; рентгеновский анализ показал наличие в образцах единой решетки гомогенного твердого раствора, параметры которой (табл. 2) хорошо совпадают с литературными [2].

Критические температуры определялись магнитным методом и экстраполированы на нулевое магнитное измерительное поле *.

Составы и критические температуры карбонитрида расчетного состава $(NbC)_{0,30}(NbN)_{0,70}$ с различной степенью недостачи азота приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 2

Составы и критические температуры карбонитридов ниобия вблизи разреза NbC — NbN*

Состав	Постоянная решетки, Å	$T_к$, °K	Номер кривой перехода на рис. 4	Состав	Постоянная решетки, Å	$T_к$, °K	Номер кривой перехода на рис. 4
NbN	4,39	14,9	1	$(NbC)_{0,4}(NbN)_{0,6}$		17,4	
$(NbC)_{0,1}(NbN)_{0,9}$		16,7	2	$(NbC)_{0,5}(NbN)_{0,5}$		16,1	
$(NbC)_{0,2}(NbN)_{0,8}$		17,6		$(NbC)_{0,6}(NbN)_{0,4}$		14,7	
$(NbC)_{0,22}(NbN)_{0,78}$		17,8		$NbC)_{0,7}(NbN)_{0,3}$	4,46	13,8	
$(NbC)_{0,24}(NbN)_{0,76}$		17,6	3	$(NbC)_{0,8}(NbN)_{0,2}$		12,4	5
$(NbC)_{0,28}(NbN)_{0,72}$		17,9	4	$(NbC)_{0,9}(NbN)_{0,1}$		10,5	
$(NbC)_{0,30}(NbN)_{0,70}$	4,45	17,5		NbC	4,47	9,8	6
$(NbC)_{0,35}(NbN)_{0,65}$		17,8					

* Во всех образцах имеется небольшое отклонение от стехиометрического состава, того же порядка, что и в исходных компонентах $NbC_{0,984}$ и $NbN_{0,988}$.

Изменение критической температуры в ряду твердых растворов NbC — NbN почти стехиометрического состава приведено в табл. 2 и на рис. 3.

Как видно из рис. 2, критическая температура карбонитрида очень чувствительна к содержанию азота, зависимость $T_к$ от содержания азота напоминает аналогичные зависимости $T_к$ от содержания углерода, установленные для TaC и NbC [3].

Из экстраполяции кривой $T_к$ на рис. 2 видно, что полученные высокие значения $T_к$ не являются предельными. Еще большее приближение к стехиометрическому составу позволит, вероятно, получить образцы с температурой перехода в сверхпроводящее состояние выше 18° K.

Как видно из рис. 3, максимальная критическая температура, 17,9° K, соответствует составу $(NbC)_{0,28}(NbN)_{0,72}$.

Температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние для различных образцов изменялся от 0,3 до 2° K. Для некоторых образцов кривые перехода в сверхпроводящее состояние представлены на рис. 4 (кривые сдвинуты по оси абсцисс на величину экстраполяции).

Следует отметить, что критическая температура в твердых растворах NbC — NbN изменяется с составом плавно и наличие максимума на кривой $T_к$ не может быть объяснено за счет изменения параметра решетки или атомного объема, так же как и массы изменяющихся монотонно во всем ряду составов от NbC до NbN.

Сильная зависимость критической температуры от состава соединения в области гомогенности (рис. 2 и 3) наводит на мысль о том, что изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние прежде всего связано с изменением концентрации валентных электронов в соединении,

* Все низкотемпературные измерения проводились в ИФП им. С. И. Вавилова АН СССР в лаборатории Н. Е. Алексеевского.

отвечающем формуле вещества (суммарного числа всех валентных электронов соединения или числа валентных электронов, отнесенных к одному атому в соединении).

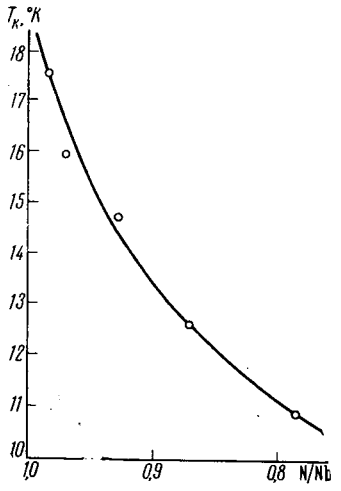

Рис. 2. Зависивость $T_к$ карбонитрида расчетного состава $(NbC)_{0,30}(NbN)_{0,70}$ от содержания азота

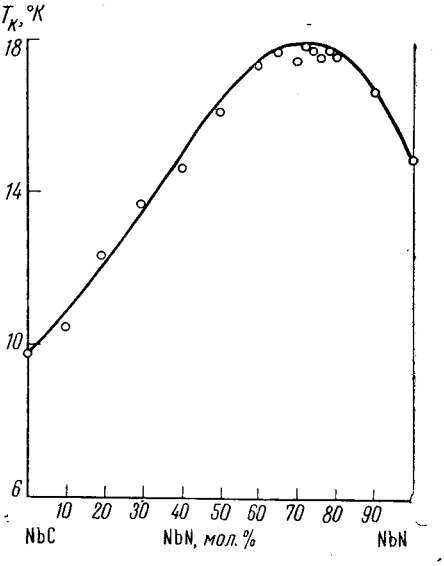

Рис. 3. Зависимость $T_к$ карбонитридов ниобия от состава

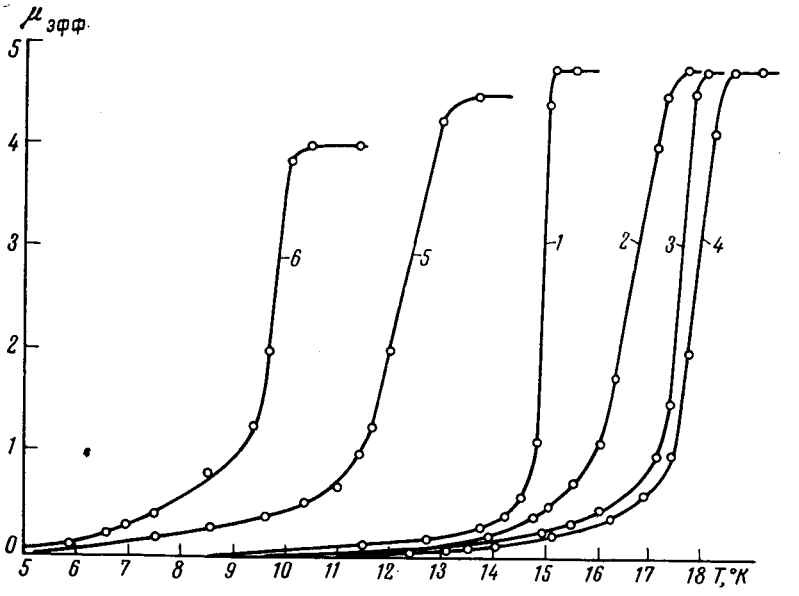

Рис. 4. Кривые перехода в сверхпроводящее состояние для некоторых образцов карбонитридов ниобия (см. табл. 2). По оси ординат отложены показания моста переменного тока в зависимости от температуры в относительных единицах

Максимальная критическая температура на рис. 2 соответствует стехиометрическому составу $(NbC)_{0,30}(NbN)_{0,70}$, что соответствует электронной концентрации 4,85 валентных электрона на атом.

01328 3011/67

Этому же значению электронной концентрации соответствует максимум $T_к$ в твердых растворах почти стехиометрического состава на рис. 5, из которого видно, что дальнейшее увеличение электронной концентрации с возрастанием содержания в растворе NbN приводит к снижению $T_к$.

Интересно отметить, что в твердых растворах карбидов металлов IV и V групп с MoC и WC, имеющих широкую область существования твердых растворов со структурой типа NaCl, максимальное значение критической температуры соответствует для различных систем, с различной степенью изменения параметра решетки и массы, той же области электронных концентраций: 4,83 в системах TiC — MoC и ZrC — MoC; 4,9 в системе VC—MoC; 4,85 в системе NbC—MoC [4] и 4,8 в системе TaC—WC [5].

Как показали исследования сверхпроводимости твердых растворов переходных металлов и их удельной электронной теплоемкости [6—8], максимумы $T_к$, обнаруженные в твердых растворах различных переходных металлов при электронной концентрации около 4,7 и 6,4 валентных электронов на атом, соответствуют максимумам плотности электронных энергетических состояний у поверхности Ферми при указанных значениях электронных концентраций, подтверждая предполагаемую теорией [9] связь критической температуры вещества с плотностью электронных энергетических состояний у поверхности Ферми.

Это дает основание связывать наличие максимумов $T_к$ в твердых растворах NbC—NbN, так же как и в твердых растворах карбидов со структурой типа NaCl, с существованием максимума плотности электронных энергетических состояний у поверхности Ферми, соответствующего электронной концентрации около 4,85 валентных электронов на атом.

ВЫВОДЫ

Разработан режим получения карбонитридов ниобия с суммарным содержанием атомов неметалла ~50 ат.%.

Исследована зависимость критической температуры для состава, находящегося в области максимальных значений $T_к$ от степени недостачи азота в области гомогенности соединения, показавшая, что максимальное значение критической температуры соответствует стехиометрическому составу $(NbC)_{0,30}(NbN)_{0,70}$.

Максимальное значение критической температуры в твердых растворах, соответствующих разрезу NbC—NbN, обнаружено в области электронных концентраций около 4,85 валентных электронов на атом.

Наличие максимума $T_к$ в карбонитридах ниобия и в твердых растворах карбидов, имеющих одинаковую кристаллическую структуру типа NaCl, в области одних и тех же значений электронной концентрации указывает на наличие максимума плотности электронных энергетических состояний у поверхности Ферми при электронной концентрации около 4,85 валентных электронов на атом.

Литература

1. B. T. Matthias. Phys. Rev. 92, 874 (1953).
2. G. Brauer, R. Lesser. Z. Metallkunde 50, № 8 (1959).
3. A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, E. K. Storms, A. L. Bowman, B. T. Matthias. Phys. Rev. 125, 837 (1962).
4. B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton. Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963).
5. B. T. Matthias, E. A. Wood, E. Corenzwit, V. B. Bala. J. Phys. Chem. Solids 1, 188 (1956).
6. J. K. Hulm, R. D. Blaugher. Phys. Rev. 123, 1569 (1961).
7. C. H. Cheng, K. P. Cupta, E. C. v. Renth, P. A. Beck. Phys. Rev. 126, 2030 (1962).
8. B. R. Coles. Solid State Commun. 1, 5 (1963).
9. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР

Поступила
17 июня 1965 г.